

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-186583
(43)Date of publication of application : 27.07.1993

(51)Int.Cl. C08G 64/40
C08J 3/00 // C08L 69/00

(21)Application number : 04-003905 (71)Applicant : TEIJIN CHEM LTD
(22)Date of filing : 13.01.1992 (72)Inventor : KIKUMOTO SHINJI

KIKUMOTO CHIYU
KORIYAMA YUICHI
NORIMATSU TAKAMITSU
OKAYAMA HIROKI

(54) METHOD FOR PURIFYING SOLUTION OF POLYCARBONATE IN ORGANIC SOLVENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To purify a dope effectively and economically in order to obtain a polycarbonate having a stable and high quality from a soln. thereof in an org. solvent.

CONSTITUTION: A soln. of a polycarbonate in an org. solvent is purified by reducing the water content of the soln. which is turbid because of water dispersed therein and contg. water-sol. impurities to a value lower than the solubility of water in the solvent to thereby make the soln. clear and filtering the soln. in a clear state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3105324

[Date of registration] 01.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998-2000, Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-186583

(43) 公開日 平成5年(1993)7月27日

(51) Int. Cl.⁵
C08G 64/40
C08J 3/00
// C08L 69:00

識別記号 NPY
府内整理番号 8933-4J
CFD 9268-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 (全5頁)

(21) 出願番号 特願平4-3905
(22) 出願日 平成4年(1992)1月13日

(71) 出願人 000215888
帝人化成株式会社
東京都港区西新橋1丁目6番21号
(72) 発明者 菊元 伸二
東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人
化成株式会社内
(72) 発明者 郡山 裕一
東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人
化成株式会社内
(72) 発明者 乗松 孝光
東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人
化成株式会社内
(74) 代理人 弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリカーボネートの有機溶媒溶液の精製方法

(57) 【要約】

【目的】 ポリカーボネートの有機溶媒溶液から安定した高品質のポリカーボネートを安価に得るために、ドープを効率よく且つ経済的に精製することのできる方法を提供する。

【構成】 水溶性不純物を含有した水分が分散して白濁しているポリカーボネートの有機溶媒溶液中の水分量を有機溶媒の飽和溶解度以下の量にして該有機溶媒溶液を透明にした後、該有機溶媒溶液を透明状態で濾過することを特徴とするポリカーボネートの有機溶媒溶液の精製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性不純物を含有した水分が分散して白濁しているポリカーボネートの有機溶媒溶液中の水分量を有機溶媒の飽和溶解度以下の量にして該有機溶媒溶液を透明にした後、該有機溶媒溶液を透明状態で濾過することを特徴とするポリカーボネートの有機溶媒溶液の精製方法。

【発明の詳細な説明】

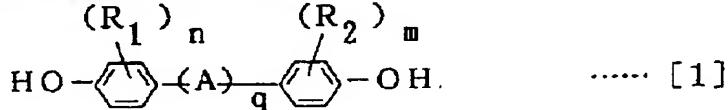
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリカーボネートの有機溶媒溶液の精製方法に関する。更に詳しくは、ポリカーボネートの有機溶媒溶液から水溶性不純物を除去して耐熱性の優れたポリカーボネートを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ホスゲン法によるポリカーボネートの製造法では、反応終了時に得られるポリカーボネートの有機溶媒溶液（以下ドープという）は不純物を含有する水分が分散した状態で得られる。この不純物を含有する水分をできるだけ分離除去するために、イオン交換水をドープに混合し、混合液を濾過し、遠心分離機により分離する方法（特公昭46-41622号公報、特公昭59-29603号公報、特開昭55-104316号公報、特開昭64-24829号公報等）が提案されている。

【0003】 しかしながら、かかる方法では、ポリカーボネートの性状、ドープ濃度、ドープ中の塩類、モノマー濃度等により、更には濾材によってもその精製の度合いが大きく変動し、分離に非常に長時間を要し、また遠心分離機を用いても上述の影響を受け水分の分離に限界があり、しかも多大のエネルギーを要する等の問題がある。このように再現性が乏しいため、品質の安定した精製ドープを得るには、多くの設備、エネルギー、場所等を必要とする欠点がある。このように現状においては、ドープを効率よく且つ経済的に精製し、安定した品質の



【0009】 【式中、R₁ 及び R₂ は一価の炭化水素基（アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等）、一価の炭化水素オキシ基（アルコキシ基、アリールオキシ基等）及びハロゲン原子から選ばれる一価の基、A は二価の炭化水素基（アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、シクロアルキリデン基及びこれらのハロゲン置換又はアリール置換されたもの等）、-S-、-O-、-CO-、-SO- 及び -SO₂- から選ばれる二価の基、n 及び m は 0 ~ 4 から選ばれる整数、q は 0 又は 1 である。】

【0010】かかる二価フェノールを下記に例示する

ポリカーボネートを得る精製方法はない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来技術の欠点を改善し、ドープから安定した高品質のポリカーボネートを安価に得るために、ドープを効率よく且つ経済的に精製することのできる方法を提供することを目的とする。

【0005】 本発明者は、上記目的を達成せんとしてドープの精製法について鋭意検討した結果、水溶性不純物を含有する水分が分散して白濁しているドープ中の水分量を有機溶媒の飽和溶解度以下の量にして透明にし、このドープを透明状態で濾過すれば、水溶性不純物を充分に除去し得ることを見出し、本発明を完成させた。即ち本発明は、従来の如くドープ中の水を除去することにより、水と一緒に水溶性不純物を除去するものではなく、ドープ中に分散している水の量を有機溶媒の飽和溶解度以下の量にしてドープを透明にすることにより、水をドープ中に溶解させると共に水溶性不純物をドープ中に遊離させ、この状態でドープを濾過することにより水溶性不純物を除去精製するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、水溶性不純物を含有した水分が分散して白濁しているポリカーボネートの有機溶媒溶液中の水分量を有機溶媒の飽和溶解度以下の量にして該有機溶媒溶液を透明にした後、該有機溶媒溶液を透明状態で濾過することを特徴とするポリカーボネートの有機溶媒溶液の精製方法である。

【0007】 本発明でいうポリカーボネートは、有機溶媒の存在下で二価フェノールとホスゲン、クロロホーメートの如きカーボネート前駆体とを常法により反応させて得られるものであり、ここで用いる二価フェノールは下記式で示される。

【0008】

【化1】

40 が、これに限定されるものではない。2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称ビスフェノールA〕、2, 2-ビス(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフロロプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン、1-フェニル-2, 2-ビス(4-

—ヒドロキシフェニル)エタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のビス(ヒドロキシフェニル)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等のビス(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル等のビス(ヒドロキシフェニル)エーテル類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド等のビス(ヒドロキシフェニル)スルホキシド類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン等のビス(ヒドロキシフェニル)スルホン類、その他ジヒドロキシフェニル類、ヒドロキノン、レゾルシノール、メチルヒドロキノン等のジヒドロキシナフタレン類、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン類等があげられ、これらは単独で又は二種以上併用して用いられる。

【0011】有機溶媒としては、常温で水と二相に分離し、ポリカーボネートを充分に溶解し、且つ水溶性不純物を溶解しない溶媒であればよく、例えば塩化メチレン、クロルベンゼン等ハロゲン化物が好ましく用いられる。特に塩化メチレンが好ましく用いられる。

【0012】上記二価フェノール、カーボネート前駆体及び有機溶媒からポリカーボネートを製造するには、任意の方法が採用され、公知の方法で製造される。得られるポリカーボネートはホモポノマー、分岐ポリマー又はポリエステルカーボネートでもよく、またこれらポリマーの混合物でもよい。分子量としては、ドープ状態になるものであれば特に制限ではなく、通常粘度平均分子量として14000~50000ぐらいのものが用いられる。

【0013】ポリカーボネートを製造するに当っては、分子量調節剤や触媒を用いることができる。分子量調節剤として下記に例示するが、これらに限定されるものではない。p-*o*-ノルフェノール、p-*tert*-ブチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-シクロヘキシルフェノール、m-シクロヘキシルフェノール等のシクロアルキルフェノール類、p-フェニルフェノール、o-フェニルフェノール等のアリールフェノール類、クミルフェノール類、ナフチルフェノール類、ジクミルフェノール類、クロマン類等があげられる。

【0014】水溶性不純物を含有する水分が分散して白濁しているドープを透明にするには、有機溶媒中の水の量を飽和溶解量以下にして分散水をなくせば透明ドープが得られる。透明ドープにする方法としては、下記の方

法があり、何れの方法も本発明に用いられる。

【0015】(1) 加熱して溶媒に同伴させて水分を除去して透明ドープとし、濾過精製する方法。

(2) シリカゲルやモレキュラーシーブの如き脱水剤(乾燥剤)を用いて透明ドープとし、濾過精製する方法。

(3) ドープ中への水分の溶解度を上げて透明ドープとする。(3-1) 水、有機溶媒の両方に溶解し、無機塩(水溶性不純物)を溶解しない第三の有機溶媒を加えて透明ドープとなし、濾過精製する方法。(3-2) ドープの温度を上げ、ドープ中への水分の溶解度を上げて透明となし、濾過精製する方法。

【0016】これら方法について説明すると、

(1) の溶媒に水分を同伴させてドープを透明にするには、例えばジャケット等の加熱装置付き攪拌槽、ニーダー、遠心薄膜濃縮機等の装置を用いて常圧、加圧、減圧下の何れかの条件下で、溶媒の沸騰温度以上でドープが透明になるまで溶媒に同伴させて水分を留出させる。塩化メチレンを用いた場合は、40~60℃が好ましい。

20 装置から出るドープの透明さの判断は濁度、屈折率、透過光等の測定又は目視により行なうことができる。得られる透明ドープを透明状態で濾過するときの濾過温度は、用いる有機溶媒にもよるが、塩化メチレンを用いた場合は40~60℃が好ましい。透明ドープを濾過して得られたドープ中のNaイオンをイオンクロマトグラフィーにて分析すると検出されず、射出成形した見本板にもヤケは見られない。しかるに、同じドープを冷却して白濁してから濾過した場合のドープからはNaイオンが検出され、見本板にもヤケは見られる。これらのことから透明状態でドープを濾過すれば、水溶性不純物は遊離固化し、殆どドープ中には溶解せず、濾別されるものと思われる。従って濾過前に白濁した場合は、ドープ中に溶解していた水分が微小な遊離水分となり固化した水溶性不純物を再び溶解するため、濾過の効果がないものと思われる。

【0017】(2) の脱水剤を用いて透明ドープにする場合、例えばシリカゲルを詰めたカラムにポンプを用い、白濁ドープを下から上に通し透明ドープとなし、このドープを透明状態で濾過するため脱水処理時の温度又はそれ以上の温度で濾過し、精製する。精製ドープからはNaイオンは検出されない。

【0018】(3-1) 水、有機溶媒の両方に溶解し、無機塩を溶解しない第三の有機溶媒を白濁ドープへ加えて透明ドープにする場合、第三の有機溶媒として例えばアセトン、メチルアセトン等のケトン類、1,2-プロピレングリコール、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチレングリコール等の多価アルコール等があげられる。添加量はポリカーボネートの沈殿を生じないで透明になる量である。温度は室温又はそれ以上の温度で当然透明状態で濾過できる濾過条件を

選ぶ。

【0019】(3-2) 白濁しているドープの温度を上げてドープ中の水分の溶解度を上げて透明にする場合、この方法では上層に水相が存在していてもドープ相が透明になれば濾過精製できる。即ちオートクレーブ(窓付き)により90℃(約5kg/cm²の内圧)で約30分加熱して透明ドープにする。上層には水相があっても、このドープをオートクレーブに接続し90℃に保温した濾過機、濾過機に接続した圧力調整可能な受器を備えた装置により透明ドープのみを濾過精製する。得られたドープからはNaイオンは検出されない。

【0020】濾過に使用する濾材は、用いる有機溶剤によって悪影響を受けない材質であれば特に制限する必要はない。一般的には例えばポリプロピレン製の如きプラスチック繊維製、セルロース濾過板の如きセルロース製、ガラス繊維クロス製、ケイソーアルミナイト板の如き無機物製、金属繊維クロスの如き金属製、又はこれらの組合せによる濾材を用いてよい。濾材の目開きは、固形化した水溶性不純物が濾別できればよく、濾材の厚みとも関係するが、10μ以下が好ましい。また濾材の厚みは濾過圧に耐える厚み以上であればよい。

【0021】水溶性不純物の固形物による濾材の目詰まりを少なくするにはドープを1~2回水洗後上述の操作をすればよい。ドープ濃度は、経済速度で濾過できる濃度であればよく、塩化メチレンを用いた場合は10~40重量%が好ましい。

【0022】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を更に説明す

$$\Delta E = \sqrt{(L-L')^2 + (a-a')^2 + (b-b')^2}$$

【0026】

【参考例1】ビスフェノールAのアルカリ水溶液と塩化メチレン溶液存在下でホスゲンと常法により反応させポリカーボネートを重合した。反応終了後のドープ濃度は25重量%であり、ポリカーボネートの粘度平均分子量は25000であった。

【0027】このドープを塩化メチレンにて希釈して12重量%とし、60分間静置して水相とドープ相に分離した。得られた分離ドープ50リットル(含水率は0.5重量%)を100リットルの攪拌槽に入れ、イオン交換水15リットルを投入して30℃、300rpm回転で10分間攪拌混合した後、30分間静置し水相、ドープ相に分離した。

【0028】このドープ中には水分が0.5重量%、Naイオンがポリカーボネートに対して13.6ppm含有され、30℃で白濁していた(以下ドープAとする)。

【0029】

【実施例1】ドープA50リットルを観察窓を設けた70リットルのジャケット付き攪拌槽に入れジャケットに約

10

る。なお、評価方法は次の通りである。(1) ドープ中のNaイオン量は、ドープ(濃度約12重量%)160mlに純水100mlを入れ、約23℃でホモミキサーにより10000rpmで2分間攪拌した後静置し、分離した水相をダイオネックス製イオンクロマトグラフで測定する。(2) ドープ中の水分は、全自動カールフィッシュレー水分測定機【メトローム社製】により測定する。(3) 粘度平均分子量(M)は、ポリカーボネート0.7gを塩化メチレン100mlに20℃で溶解した溶液からオストワルド粘度計により比粘度(η_{sp}/C)を測定し次式により計算する。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} \times M^{0.74}$$

[ここでCは濃度で0.7、Kは定数で0.45である。]

20

【0024】(4) 耐熱性は、押出機により280℃でペレット化したものを3オンスの射出成形機により成形温度340℃で成形した見本板(2mm×50mm×90mm)の粘度平均分子量(M)及び色相(L値、a値、b値)と、シリンダー内で10分間滞留させた後に成形した見本板の粘度平均分子量(M)及び色相(L'値、a'値、b'値)を測定し、10分間滞留による粘度平均分子量の低下の度合(ΔM)及び変色の度合(ΔE)で示した。なお、色相は色差計【スガ試験機製】により測定し、 ΔE は下記式により算出する。

【0025】

【数1】

40

90℃の热水を通してドープが透明になるまで39℃で塩化メチレンを留出(約8.6リットル)させて14.5重量%のポリカーボネートドープ(含水率0.15重量%)を得た(以下ドープBとする)。

【0030】この39℃の透明ドープB40リットルをジャケットにて40℃に保溫された約50リットルの容器に入れ、40℃に保溫された濾過機【濾過板直径10cm、東洋濾紙製NA-12を装着】と連結し、ドープ温度が39℃以下にならないように温調し透明状態で濾過速度 3.8×10^{-4} ml/secになるように窒素にて加压濾過した。濾過後のドープは目視で透明でNaイオンは検出されなかった。このドープを30リットルのニーダーにより45℃の温水中で塩化メチレンを留出させてポリカーボネートの粒状物を得た。

50

【0031】この粒状物を脱水後熱風循環式乾燥機により140℃で10時間乾燥した後、ペント付き30mm押出機にてペレット化した。得られたペレットから見本板を成形し粘度平均分子量、耐熱性を評価し、結果を表1に示した。

【0032】

【比較例1】ドープA 50リットルを濾過することなく、そのまま実施例1と同様にニーダーにて粒状物を得、実施例1と同様にして見本板を成形し、評価結果を表1に示した。

【0033】

【比較例2】実施例1で得たドープBを39℃から10℃まで冷却すると白濁した。このドープを濾過温度を10℃にする以外は実施例1と同様に濾過した。濾過後のドープは白濁しており、Naイオンはポリカーボネートに対して12.4ppm含有していた。このドープを用いて実施例1と同様にニーダーにて粒状物を得、実施例1と同様にして見本板を成形し、評価結果を表1に示した。

【0034】

【実施例2】ドープAを直径10cm、高さ27cmの所に溢流口を有するステンレス製カラムに、充分乾燥した乾

燥用シリカゲル（粒径2～3mm）2kgを充填し、ドープを室温（約23.4℃）にてカラム下部よりポンプにて注入して透明ドープ45リットルを得た。このドープを実施例1と同様に濾過した。濾過後のドープ中にNaイオンは検出されなかった。実施例1と同様にニーダーにて粒状物を得、実施例1と同様にして見本板を成形し、評価結果を表1に示した。

【0035】

【比較例3】実施例2のシリカゲル処理透明ドープ45リットルを濾過することなく、そのまま実施例1と同様にニーダーにて粒状物を得、実施例1と同様にして見本板を成形し、評価結果を表1に示した。表1中の「PC中Naイオン量」は「ポリカーボネート中のNaイオンの量」の意味である。

【0036】

【表1】

	PC中Naイオン量 (PPM)	ペレットの 粘度平均分子量	留滞前の見 本板の粘度 平均分子量	滞留後の見 本板の粘度 平均分子量	耐熱性	
					△M	△E
実施例1	検出されず	25000	25000	24900	100	0.07
比較例1	13.6	25000	24400	23200	1200	0.31
比較例2	12.4	25000	24600	23500	1100	0.28
実施例2	検出されず	25000	25000	24900	100	0.07
比較例3	12.9	25000	24500	23300	1200	0.30

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、ドープを効率よく、経済的に且つ簡単な装置、操作で安定して精製でき、得ら

れるポリカーボネートは安定した高品質であり、一般用途は勿論のこと光学用途にも好適であって、その奏する効果は格別なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 岡山 博樹

東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人
化成株式会社内